

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 251 302
A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 87109422.3

(51)

Int. Cl.⁴: **C23C 18/40**

(22)

Anmeldetag: 30.06.87

(30)

Priorität: 02.07.86 DE 3622090

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.01.88 Patentblatt 88/01

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH FR GB IT LI LU NL SE

(66)

Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 27.07.88 Patentblatt 88/30

(71)

Anmelder: Blasberg-Oberflächentechnik
GmbH
Postfach 13 02 51 Merscheider Strasse 165
D-5650 Solingen 13(DE)

(72)

Erfinder: Kronenberg, Walter, Dr.
Rybnickerstrasse 5-7
D-5000 Köln 80(DE)
Erfinder: Breidenbach, Herbert
Bauermannskule 59
D-5650 Solingen 1(DE)
Erfinder: Hupe, Jürgen, Dr.
Carl-Diem-Weg 14
D-4018 Langenfeld(DE)
Erfinder: Knaak, Eberhard
Kirchstrasse 42
D-4018 Langenfeld(DE)

(74)

Vertreter: Werner, Hans-Karsten, Dr. et al
Delchmannhaus am Hauptbahnhof
D-5000 Köln 1(DE)

(54)

Alkalisches aussenstromloses Kupferbad.

(57)

Ein alkalisches außenstromloses Kupferbad enthaltend Kupfersalz, Reduktionsmittel, Netzmittel, Alkalihydroxid und Komplexierungsmittel kann cyanidfrei und gewünschtenfalls auch formaldehydfrei hergestellt werden, wenn es als Komplexierungsmittel N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin, Thioalkohol oder eine Thiocarbonsäure und ein Gallium-, Indium-und/oder Thalliumsalz enthält.

EP 0 251 302 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 10 9422

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	US-A-4 124 399 (GULLA) ---		C 23 C 18/40
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 8, Nr. 106 (C-223)[1543], 18. Mai 1984; & JP-A-59 20 460 (NIPPON DENKI K.K.) 02-02-1984 ---		
A	US-A-4 301 196 (McCORMACK) ---		
A	US-A-3 902 907 (KISHITA) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 23 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 31-03-1988	Prüfer NGUYEN THE NGHIEP
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

**0 251 302
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 87109422.3

51 Int. Cl. 4: **C23C 18/40**

22 Anmeldetag: 30.06.87

30 Priorität: 02.07.86 DE 3622090

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.01.88 Patentblatt 88/01

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH FR GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: Blasberg-Oberflächentechnik
GmbH
Postfach 13 02 51 Merscheider Strasse 165
D-5650 Solingen 13(DE)

72 Erfinder: Kronenberg, Walter, Dr.
Rybnickerstrasse 5-7
D-5000 Köln 80(DE)
Erfinder: Breidenbach, Herbert
Bauermannskule 59
D-5650 Solingen 1(DE)
Erfinder: Hupe, Jürgen, Dr.
Carl-Diem-Weg 14
D-4018 Langenfeld(DE)
Erfinder: Knaak, Eberhard
Kirchstrasse 42
D-4018 Langenfeld(DE)

74 Vertreter: Werner, Hans-Karsten, Dr. et al
Delchmannhaus am Hauptbahnhof
D-5000 Köln 1(DE)

54 Alkalisches aussenstromloses Kupferbad.

57 Ein alkalisches außenstromloses Kupferbad enthaltend Kupfersalz, Reduktionsmittel, Netzmittel, Alkalihydroxid und Komplexierungsmittel kann cyanidfrei und gewünschtenfalls auch formaldehydfrei hergestellt werden, wenn es als Komplexierungsmittel N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin, Thioalkohol oder eine Thiocarbonsäure und ein Gallium-, Indium-und/oder Thalliumsalz enthält.

EP 0 251 302 A2

Alkalisches außenstromloses Kupferbad

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein alkalisches außenstromloses Kupferbad enthaltend Kupfersalz, Reduktionsmittel, Netzmittel, Alkalihydroxid und Komplexierungsmittel. Derartige alkalische außenstromlose Kupferbäder sind in den verschiedensten Zusammensetzungen bekannt. Sie neigen jedoch alle mehr oder weniger zu unkontrollierten Ausfällungen von Kupfer durch Disproportionierung der bei der Reduktion entstehenden Kupfer(I)-Verbindungen zu Kupfer und Kupfer(II)-Verbindungen.

Aus der DE-OS 21 24 331 ist bekannt, derartige Kupferbäder durch geringe Mengen kovalenter Quecksilberverbindungen zu stabilisieren. Als Reduktionsmittel werden Formaldehyd, ein Boran oder Hydrazin verwendet. Als weitere Stabilisierungsmittel werden zweiwertige Schwefelverbindungen und Cyanidverbindungen genannt. Die Verwendung von Cyanidverbindungen zur Stabilisierung ist bekannt und üblich seit Bekanntwerden der DE-PS 15 21 439, in der ebenfalls als Reduktionsmittel Alkaliborhydride und Aminoborane verwendet werden. Als Komplexierungsmittel werden hierin vor allem Diethyltriaminpentaessigsäure, HEDTA und DETPA verwendet. In der Einleitung der DE-PS 15 21 439 ist ausführlich zusammengestellt, in welcher Weise bereits versucht worden ist, stabile und wirksame außenstromlose Kupferbäder herzustellen. Dazu hat offensichtlich der Zusatz einer geringen Menge einer Cyanverbindung wesentlich beigetragen.

Aus der DE-PS 25 05 958 sind neutrale und saure Verkupferungslösungen bekannt, bei denen wasserlösliche Komplexe bildende Komplexbildner für Kupfer(I)-Ionen zur Anwendung kommen.

Diese Lösungen sind in erster Linie dafür gedacht, äußere fotografische Keimbilder zu Kupfermustern zu verstärken. Sie können daher eingesetzt werden für reprographische Zwecke sowie für die Herstellung gedruckter Verdrahtungen, die nachher auf elektrolytischem Wege weiter überzogen werden sollen.

Der Cyanidgehalt von alkalischen außenstromlosen Kupferbädern ist nicht unproblematisch, da insbesondere bei unbeabsichtigtem Ansäuern Blausäure freigesetzt werden kann. Ein weiteres Problem stellt inzwischen Formaldehyd dar, da es in Verdacht geraten ist, ebenfalls gesundheitsschädlich zu sein.

Die Erfindung hat sich somit die Aufgabe gestellt, ein alkalisches außenstromloses Kupferbad zu entwickeln, das auf alle Fälle cyanidfrei ist und darüber hinaus vorzugsweise auch kein Formaldehyd enthält.

Nach intensiven Untersuchungen wurde festgestellt, daß die Aufgabe überraschenderweise gelöst werden kann durch ein alkalisches außenstromloses Kupferbad enthaltend

- 5 a) 2 bis 12 g/l Kupfersalz
- b) 100 bis 1000 mg/l eines Reduktionsmittels aus der Gruppe Natriumborhydrid, Dimethylaminoborhydrid und Formaldehyd
- c) 1 bis 20 mg eines vorzugsweise fluorierten Netzmittels
- 10 d) Alkalihydroxid, um den pH-Wert auf 11 bis 14 einzustellen und
- e) ein Komplexierungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es als Komplexierungsmittel
- 15 f) 6 bis 50 g/l N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin sowie
- g) 50 mg bis 3 g/l eines Thioalkohols oder einer Thiocarbonsäure und
- 20 h) 0,1 bis 200 mg eines Gallium-, Indium- und/oder Thalliumsalzes enthält.

Dieses neue Kupferbad kann somit formaldehydfrei oder auch mit Formaldehyd zur Anwendung kommen. Auf alle Fälle enthält es kein Cyanid. Entscheidend ist, daß es als Komplexierungsmittel das N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin enthält, eine geringe Menge eines Gallium-, Indium- und/oder Thalliumsalzes sowie einen Thioalkohol oder eine Thiocarbonsäure.

Als Thioalkohol oder Thiocarbonsäure kommen insbesondere in Frage: 2,2-Thiodiethanol, Thioglycolsäure, Mercaptobernsteinsäure, Thioessigsäure, Thiodiglycolsäure, 3,3-Thiodipropionsäure, 2-Mercaptopropionsäure und 2-Mercaptobenzoessäure. Die Thiocarbonsäuren können gewünschtenfalls auch in Form ihrer Ester eingesetzt werden, da unter den alkalischen Bedingungen die Ester rasch zu den Säuren verseift werden. Ein gut handhabbarer und daher leicht einsetzbarer Ester ist z.B. der Thioglycolsäure-ethylester.

Die Menge an Kupfersalz ist nicht besonders kritisch. Vorzugsweise wird sie im Bereich von 4 bis 6 g/l gewählt. Auch die Menge des Reduktionsmittels ist nicht kritisch. Vorzugsweise werden Mengen zwischen 100 und 500 mg/l eingesetzt. Die Menge des Netzmittels ist ebenfalls nicht kritisch. Vorzugsweise werden jedoch fluoridierte Netzmittel eingesetzt wie Perfluorcarbonsäuren, Perfluorsulfonsäuren und perfluorierte Amine. Sie sind auch bei den hohen pH-Werten wirksam und stabil.

Als Komplexierungsmittel wurden eine Reihe anderer Komplexierungsmittel untersucht, ergaben jedoch wesentlich schlechtere Ergebnisse.

Die Verwendung des N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin ist somit erfindungswesentlich. Die Menge sollte insbesondere in dem Bereich zwischen 6 und 50 g/l liegen.

Auch der Zusatz von 0,1 bis 200 mg eines Gallium-, Indium- und/oder Thalliumsalzes ist erfindungswesentlich. Unterhalb der Grenze von 0,1 mg tritt die verbessernde Wirkung noch nicht ein. Höhere Mengen als 200 mg sind unnötig und aus Gründen der Kosten und der Toxizität auch unerwünscht.

Als dritte erfindungswesentliche Komponente sind die Thioalkohole oder Thiocarbonsäuren anzusehen. Sie tragen wesentlich zur Wirksamkeit und Stabilisierung des neuen Kupferbades bei.

Die aus den erfindungsgemäßen Bädern abgetrennten Kupferniederschläge besitzen eine helle Kupferfarbe. Sie sind insbesondere geeignet, um Bohrungen in Leiterplatten zu metallisieren. Hierbei wird das nicht leitende Basismaterial üblicherweise mit Palladiumchlorid aktiviert. Die mit Palladium bekeimte Oberfläche wird in 15 bis 20 Minuten mit Kupfer so dicht abgedeckt, daß der sogenannte Durchlichttest voll erfüllt wird. Entscheidend ist, daß die mit dem erfindungsgemäßen Kupferbad erzielten Kupferschichten eine optimale Haftfestigkeit und Funktionsfähigkeit aufweisen für die anschließend aufgetragenen metallischen Verstärkungen.

Einige typische Ausführungsformen des neuen alkalischen außenstromlosen Kupferbades sind in den nachfolgenden Beispielen näher erläutert:

Beispiel 1

Ein alkalisches außenstromloses Kupferbad enthält folgende Bestandteile:

Kupfersulfat 4 g/l
Mercaptobornsteinsäure 250 mg/l
N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin 6 g/l
Natriumborhydrid 300 mg/l
Thalliumnitrat 10 mg/l
fluoriertes Netzmittel 10 mg/l

Beispiel 2

Ein weiteres Kupferbad besteht aus:

Kupfersulfat 4 g/l
Thioessigsäure 150 mg/l
N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin 8 g/l
Natriumborhydrid 150 mg/l
Thalliumnitrat 2 mg/l
fluoriertes Netzmittel 5 mg/l

Beispiel 3

Ein weiteres Kupferbad besteht aus:

Kupfersulfat 6 g/l
5 Thioglycolsäure 500 mg/l
N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin 18 g/l
Thalliumnitrat 5 mg/l
fluoriertes Netzmittel 25 mg/l
10 Natriumborhydrid 500 mg/l

Beispiel 4

Ein weiteres Kupferbad besteht aus:

Kupfersulfat 4 g/l
N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin 12 g/l
fluoriertes Netzmittel 20 mg/l
20 2-Mercaptopropionsäure 350 mg/l
Galliumoxid 50 mg/l
Natriumborhydrid 650 mg/l
pH = 12,40

Beispiel 5

Ein weiteres Kupferbad besteht aus:

Kupfersulfat 4 g/l
30 N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin 12 g/l
fluoriertes Netzmittel 20 mg/l
Thalliumnitrat 10 mg/l
2-Mercaptopropionsäure 300 mg/l
35 Natriumborhydrid 600 mg/l
pH = 12,3

Beispiel 6

Ein weiteres Kupferbad besteht aus:

Kupfersulfat 4 g/l
N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin 12 g/l
45 fluoriertes Netzmittel 20 mg/l
Indiumsulfamat 60 mg/l
2-Mercaptobenzoessäure 300 mg/l
Natriumborhydrid 500 mg/l
pH = 12,45

Beispiel 7

Ein weiteres Kupferbad besteht aus:

55 Kupfersulfat 4 g/l
N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin 12 g/l
fluoriertes Netzmittel 20 mg/l

Thalliumnitrat 10 mg/l
 3,3'-Thiodipropionsäure 250 mg/l
 Natriumborhydrid 300 mg/l
 pH = 12,30

Beispiel 8

Ein weiteres Kupferbad besteht aus:
 Kupfersulfat 4 g/l
 N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin
 12 g/l
 fluoriertes Netzmittel 20 mg/l
 Thalliumnitrat 10 mg/l
 Mercaptobornsteinsäure 250 mg/l
 Natriumborhydrid 300 mg/l
 pH = 12,3

Beispiel 9

Ein weiteres Kupferbad besteht aus:
 Kupfersulfat 4 g/l
 N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin
 12 g/l
 fluoriertes Netzmittel 20 mg/l
 Thalliumnitrat 10 mg/l
 2,2'-Thiodiethanol 300 mg/l
 Natriumborhydrid 300 mg/l
 pH = 12,30

Beispiel 10

Ein weiteres Kupferbad besteht aus:
 Kupfersulfat 4 g/l
 N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin
 12 g/l
 fluoriertes Netzmittel 20 mg/l
 Thalliumnitrat 10 mg/l
 Thioglycolsäure 360 mg/l
 Natriumborhydrid 300 mg/l
 pH = 12,50

Beispiel 11

Ein weiteres Kupferbad besteht aus:
 Kupfersulfat 4 g/l
 N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin
 12 g/l
 fluoriertes Netzmittel 20 mg/l
 Thalliumnitrat 10 mg/l
 Thioglycolsäure 80 mg/l
 Natriumborhydrid 650 mg/l
 pH = 12,35

Beispiel 12

Ein weiteres Kupferbad besteht aus:
 Kupfersulfat 4 g/l
 5 N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin
 12 g/l
 fluoriertes Netzmittel 20 mg/l
 Thalliumnitrat 10 mg/l
 Thioessigsäure (Kaliumsalz) 300 mg/l
 10 Natriumborhydrid 900 mg/l
 pH = 12,30

Beispiel 13

Ein weiteres Kupferbad besteht aus:
 Kupfersulfat 4 g/l
 N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin
 12 g/l
 20 fluoriertes Netzmittel 20 mg/l
 Indium (als Indiumsulfamat) 50 mg/l
 Thioglycolsäureethylester 350 mg/l
 Natriumborhydrid 700 mg/l

Beispiel 14

Ein weiteres Kupferbad besteht aus:
 Kupfersulfat 4 g/l
 30 N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin
 12 g/l
 fluoriertes Netzmittel 20 mg/l
 Thalliumnitrat 10 mg/l
 Thiodiglycolsäure 150 mg/l
 35 Natriumborhydrid 300 mg/l
 pH = 12,40

Mit sämtlichen Bädern wurden ausgezeichnete, festhaftende, gleichmäßig dicke und helle Kupferniederschläge erzielt, die allen Anforderungen genügten.

Ansprüche

- 45 Alkalisches außenstromloses Kupferbad enthaltend
- a) 2 bis 12 g/l Kupfersalz
 - b) 100 bis 1000 mg/l eines Reduktionsmittels aus der Gruppe Natriumborhydrid, Dimethylaminoborhydrid und Formaldehyd
 - 50 c) 1 bis 20 mg eines vorzugsweise fluorierten Netzmittels
 - d) Alkalihydroxid, um den pH-Wert auf 11 bis 14 einzustellen und
 - 55 e) 6 bis 50 g/l N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin als Komplexmierungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es

f) 50 mg bis 3 g/l eines Thioalkohols oder einer Thiocarbonsäure und

g) 0,1 bis 200 mg eines Gallium-, Indium- und/oder Thalliumsalzes enthält.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5